

La diffusion de la lumière par les atomes

par

M. H. A. Kramers - Utrecht

§ 1. - Dans cet article nous voulons faire quelques remarques théoriques sur la théorie de dispersion, c. à. d. la formule qui précise la manière dont l'indice de réfraction d'un milieu homogène et isotrope dépend de la fréquence des ondes. Il me paraît utile de résumer d'abord quelques résultats de la théorie classique concernant ce sujet.

La théorie Maxwellienne des phénomènes électromagnétiques est capable de décrire, d'une manière assez simple, la plupart des phénomènes qui se rattachent à la propagation des ondes lumineuses dans un milieu matériel. En effet, en acceptant la validité des équations différentielles bien connues de Maxwell, il nous suffit de supposer que le vecteur de l'induction magnétique B est identique au vecteur de la force magnétique H , tandis que le vecteur du déplacement électrique D est une fonction vectorielle linéaire du vecteur de la force électrique E :

$$\begin{aligned} B_k &= H_k, & (k = 1, 2, 3) \\ D_k &= \sum_l \varepsilon_{kl} E_l, & (k = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (1)$$

Dans un milieu inhomogène, les coefficients ε_{kl} seront des fonctions de l'endroit, et les rayons lumineux seront en général des lignes courbées. Dans un milieu homogène, ces coefficients seront indépendants de l'endroit considéré, et la lumière se propagera suivant des lignes droites. En supposant le tenseur ε_{kl} réel, on obtiendra les lois de réfraction double

dans les cristaux. Pour décrire en même temps l'absorption ou bien la rotation magnétique du plan de polarisation, il suffit de supposer les coefficients complexes. Pour un milieu isotrope il suffira de poser

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon \delta_{kl}, \quad (2)$$

où δ_{kl} est le symbole de Weierstrass. Alors il n'y aura qu'une constante diélectrique ε , qu'il faudra supposer complexe quand il faudra rendre compte d'une absorption éventuelle. Si nous écrivons

$$V\varepsilon = n(1 - i\kappa), \quad \lambda = \frac{2\pi c}{\omega n}, \quad (3)$$

où n et κ sont des grandeurs réelles, la propagation de la lumière sera représentée par le facteur :

$$e^{-\frac{2\pi\kappa x}{\lambda}} e^{i(\omega t - 2\pi x/\lambda)}$$

La vitesse de la propagation des ondes dépend donc de n ; l'absorption dépend en outre de κ .

Les équations (1) ne suffisent plus, quand on veut décrire la rotation naturelle du plan de polarisation; alors il faudra ajouter dans les expressions pour les D_k des termes contenant les dérivées partielles de E_k par rapport aux coordonnées de l'espace. Nous nous occuperons seulement du cas simple où les équations (1) sont suffisantes.

Pour rendre compte des phénomènes de dispersion, il faut supposer que les coefficients ε_{kl} sont encore des fonctions de la fréquence ω des ondes lumineuses. La théorie électronique, dans laquelle on considère les phénomènes d'un point de vue atomistique, explique la dispersion en examinant les oscillations forcées, que les particules électriques dans les atomes exécutent sous l'influence des forces dans le champ électromagnétique. En conséquence de ces oscillations, les atomes émettront dans toutes les directions de l'espace des ondes sphériques secondaires, qui elles-mêmes obéissent aux lois de Maxwell dans l'espace vide. Les ondes macroscop-

piques, dans le milieu, telles que les décrit la théorie phénoménologique de Maxwell, sont le résultat de la superposition de toutes ces ondes microscopiques. Comme Lorentz, Nathanson, Ewald, Oseen l'ont montré, les lois de la dispersion (et aussi celles de l'absorption) peuvent ainsi être ramenées aux lois qui décrivent la diffusion de la lumière par un seul atome. La diffusion macroscopique de la lumière dans un milieu joue toutefois un rôle presque négligeable; ce fait un peu paradoxal s'explique en considérant les relations de phase qui existent entre les ondes secondaires des différents atomes dans le milieu.

Considérons un atome ou molécule, dont les dimensions sont très petites comparées à la longueur d'onde, et représentons les composantes de la force électrique à l'endroit de l'atome par la partie réelle d'une grandeur complexe, qui contient le temps comme facteur exponentiel:

$$E_k = R(A_k e^{i\omega t}) \quad (4)$$

Les constantes A_k sont les composantes, en général complexes, de l'amplitude vectorielle de la force électrique. Sous l'influence de la force (4), les particules de l'atome exécutent des oscillations forcées possédant une composante harmonique qui a la même fréquence ω que la force extérieure. En conséquence l'atome agit comme un bipole électrique, dont le moment, qui est un vecteur, possède une composante harmonique, qui pourra être représentée par l'équation:

$$P_k = R(B_k e^{i\omega t}) \quad (5)$$

Comme une première approximation, qui sera réalisée quand la force extérieure peut être considérée comme petite, le vecteur B sera une fonction linéaire vectorielle du vecteur A :

$$B_k = \sum \xi_{kl} A_l \quad (6)$$

Les grandeurs B , ξ , A seront en général complexes. Les coefficients ξ peuvent être appelés les *coefficients de polarisation* de l'atome.

En supposant que les bipoles oscillants émettent des ondes sphériques selon les lois classiques du rayonnement, on pourra exprimer les coefficients ε_{kl} en fonction des coefficients ζ_{kl} , lorsque la distribution des atomes dans l'espace est connue. Quand nous avons à faire avec un gaz dont la réfrangibilité est petite, et quand tous les atomes sont identiques, on aura, si N signifie le nombre d'atomes dans l'unité d'espace :

$$\varepsilon_{kl} = \delta_{kl} + 4\pi N \zeta_{kl} \quad (7)$$

Quand la matière est plus dense, la relation entre les ε et les ζ deviendra beaucoup plus compliquée. Comme exemple nous rappelons la formule de Lorenz-Lorentz, valable pour les milieux isotropes.

§ 2. — Dans ce qui suit, nous nous bornerons au cas d'un atome isotrope, dans lequel il n'y a qu'un seul coefficient ζ , qui en général prend des valeurs complexes :

$$B_k = \zeta A_k \quad , \quad \zeta = \xi + i\eta \quad (8)$$

Le plus simple modèle classique d'un tel atome est constitué d'un électron, qui peut exécuter des vibrations harmoniques libres de fréquence ω_1 autour d'un point d'équilibre. Un calcul simple et bien connu donne :

$$\zeta = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\delta} \quad \delta = \frac{2e^2\omega^3}{3mc^3} \quad (9)$$

Ici e et m signifient la charge et la masse de l'électron, tandis que c signifie la vitesse de la lumière. Dans le cas ordinaire δ/ω^2 est très petit, et quand la différence $\omega_1 - \omega$ est grande comparée à δ/ω , on pourra écrire :

$$\zeta = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} \quad (10)$$

Si nous envisageons le cas où l'atome contient plusieurs électrons liés indépendamment à des positions d'équilibre

différentes dans l'atome, nous arrivons à une formule d'un type plus général (formule de Sellmeier):

$$\xi = \sum_k \frac{e^2}{m} \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (11)$$

valable pour les régions spectrales où $\omega_k - \omega$ n'est pas très petit. Cette formule correspond à un modèle où l'atome contient un grand nombre d'électrons, dont f_k possèdent la fréquence caractéristique ω_k . Elle décrit les expériences d'une manière précise, mais on sait qu'il faut attribuer aux coefficients f_k des valeurs qui, loin d'être des nombres entiers, sont le plus souvent beaucoup plus petits que l'unité. Heureusement, dans la théorie atomique de Bohr, qui rejette le simple modèle mentionné plus haut de la théorie électro-nique classique, les recherches des dernières années ont conduit précisément à la formule (11) ⁽¹⁾, permettant d'exprimer l'amplitude du bipole induit en fonction de l'amplitude du champ extérieur et de la fréquence des ondes. Comme dans le modèle classique, les fréquences ω_k indiquent la position des lignes d'absorption de l'atome, mais les facteurs f_k pourront prendre des valeurs quelconques. Selon la théorie, la valeur de f_k est immédiatement liée à l'intensité de la ligne d'absorption correspondante. Cette intensité peut être décrite de la manière suivante.

Nous introduisons le coefficient d'absorption atomique α , qui sera une fonction de la fréquence ω et qui signifie l'aire absorbante effective de l'atome (c. à d. que l'atome, frappé par un système d'ondes de fréquence ω absorbe une énergie équivalente à celle qui traverse une aire α perpendiculaire à la direction des ondes). Un calcul simple nous apprend que α dépend de la partie imaginaire η du coefficient de polarisation ξ :

$$\alpha = - \frac{4\pi\omega}{c} \eta \quad (12)$$

(1) LADENBURG, « *Zs. für Phys.* », 4, 451, 1921; H. A. KRAMERS. « *Nature* », 113, 673, 1924; H. A. KRAMERS et W. HEISENBERG, « *Zs. für Phys.* », 31, 601, 1925.

Dans le cas considéré, η est pratiquement égal à zéro dans toute la région spectrale, à l'exception des lignes d'absorption. Pour cette raison on pourra définir comme l'intensité de la ligne d'absorption correspondante à la fréquence ω_k , l'intégrale:

$$a_k = \int \alpha(\omega) d\omega, \quad (13)$$

prise dans une petite région spectrale contenant ω_k . Les grandeurs a_k ne diffèrent que par un facteur des coefficients bien connus B d'Einstein, qui décrivent la fréquence des transitions d'absorption de Bohr. En effet, on a:

$$B = \frac{ca}{h\omega} \quad (14)$$

Pour le modèle classique d'un seul électron lié à une position d'équilibre, la valeur de cette intégrale se trouve directement à moyen de (9):

$$a_1 = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} \quad (15)$$

En comparant (10) et (11), on voit que dans ce cas la valeur de f_1 est égale à l'unité. Dans le cas général, on aura:

$$f_k = \frac{mca_k}{2\pi^2 e^2} \quad (16)$$

On pourra se poser la question, comment la formule (11) doit être généralisée, quand le spectre d'absorption contient des régions où il y a une absorption continue. Une telle généralisation s'offre immédiatement à l'esprit, si l'on remarque que l'expression (11) à l'aide de (13) et (16), peut être mise sous la forme:

$$\zeta = \frac{c}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (17)$$

Dans le cas où il y a seulement des lignes d'absorption, cette intégrale se réduit à une somme de termes correspon-

dant chacun à une ligne. S'il y en a en outre des régions d'absorption continue, l'intégrale aura encore une signification précise, pourvu que ω soit situé en un endroit où $\alpha(\omega')$ se réduit à zéro. Cette circonstance correspond évidemment à ce que l'expression (11) n'est qu'une approximation, valable dans les régions qui ne contiennent pas de lignes d'absorption, et l'on pourrait croire que l'expression (17) sera toujours une formule d'approximation.

Or, nous affirmons que la relation (17) est exacte, au contraire, et qu'on pourra lui attribuer une signification précise même dans le cas où $\alpha(\omega') \neq 0$. Pour cela il suffit d'admettre deux choses: premièrement, qu'il faudra prendre dans ce cas la « valeur principale » de Cauchy

(définie par $\int_0^{\infty} d\omega' \dots = \text{Lim.}_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-\varepsilon} d\omega' \dots + \int_{\omega+\varepsilon}^{\infty} d\omega' \dots \right)$),

et deuxièmement, que l'intégrale, qui aura toujours une valeur réelle, représente la partie réelle ξ du coefficient de polarisation ξ , et non pas ce coefficient lui même:

$$\xi = \frac{c}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (18)$$

J'ai présenté cette formule il y a deux années dans une communication non publiée, faite devant l'Académie royale de Copenhague (1). Récemment, Mr. Kronig (2) et Mrs. Kallmann et Mark (3) ont établi des expressions équivalentes à (18). Les derniers auteurs en ont donné une application intéressante au problème de la réfrangibilité des rayons X dans la matière. Nous reviendrons plus bas sur cette question.

§ 3. — L'expression (18) a une signification mathématique très simple. En effet, introduisons au moyen de (12) la gran-

(1) Cf. « Nature », 117, 775, 1925.

(2) R. DE L. KRONIG, « Journ. opt. Soc. Am. », 12, 547, 1926.

(3) KALLMANN et MARK, « Ann. der Phys. », 82, 585, 1927.

deur η au lieu de α . L'équation (18) prend alors la forme:

$$\xi(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \eta(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (19)$$

Les fonctions ξ et η étaient définies seulement pour des valeurs positives de ω . Nous conviendrons d'admettre aussi des valeurs négatives, en supposant que ξ est une fonction paire et η une fonction impaire:

$$\xi(-\omega) = \xi(\omega), \quad \eta(-\omega) = -\eta(\omega), \quad \zeta = \xi + i\eta \quad (20)$$

Alors (19) peut être mis sous la forme:

$$\xi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} \quad (21)$$

C'est une relation mathématique bien connue et souvent examinée, qui permet de trouver la partie réelle d'une fonction analytique holomorphe dans le demi-plan au dessous de l'axe réel et dont la partie imaginaire prend les valeurs η sur cet axe. *La formule de dispersion, mise sous la forme (21), nous apprend donc que le coefficient ξ de polarisation se comporte comme une fonction analytique de la fréquence, holomorphe pour des valeurs négatives de la parties imaginaire de la fréquence.* Nous ne parlerons pas ici des recherches mathématiques, qui se rattachent à la formule (21) et qui s'occupent entre autres de la manière dont les fonctions ξ et η disparaissent à l'infini. Nous remarquerons seulement que $\eta(\omega)$ peut être considéré comme la partie réelle d'une fonction analytique dont la partie imaginaire est égale à $-i\xi(\omega)$, ce qui nous donne la formule d'inversion:

$$\eta(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} \quad (22)$$

L'existence de la fonction analytique ζ avec les propriétés susdites admet une interprétation physique, si nous

cherchons la signification qu'on pourra attribuer à des valeurs complexes de la fréquence des ondes incidentes. Figurons nous, que l'atome soit frappé d'un système d'ondes dont le vecteur électrique est représenté par la partie réelle de l'expression

$$f(t)e^{i(a-ib)t}, \quad (23)$$

où la constante b est positive et où $f(t) = 1$ quand $t < T$ et $f(t) = 0$ quand $t > T$ (T positif). En développant l'expression (23) en une intégrale de Fourier et en appliquant les relations (5) et (8), nous trouvons que la polarisation de l'atome est représentée par la partie réelle de l'expression :

$$F(a, b, t, T)e^{i(a-ib)t} \quad (24)$$

où F est donné par :

$$F(a, b, t, T) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi + i\eta}{\omega - a + ib} e^{i(\omega - a + ib)(t - T)} d\omega \quad (25)$$

Or, quand b pourra prendre une valeur positive quelconque, cette expression ne convergera pas, pour $T \rightarrow \infty$, vers une limite définie, pourvu que ξ et η représentent la partie réelle et imaginaire d'une fonction analytique ξ holomorphe pour toutes les valeurs de $a - ib$ où b est positif; la fonction $F(a, b, t, T)$ se réduira alors pour $t < T$ à $\xi(a - ib)$. Comme nous l'avons vu, la formule de dispersion (21) nous apprend précisément que cette condition est remplie. En d'autres termes, *la formule de dispersion nous assure qu'on pourra définir un indice de réfraction fini pour des valeurs complexes de la fréquence, qui correspondent à des ondes dont l'amplitude croît avec le temps.*

§ 4. — Comme exemple de l'application de (21) et (22), envisageons le cas de la dispersion des rayons X, examiné par Kallmann et Mark (1). En négligeant l'absorption, qui

(1) Loc. cit.

existe à partir de la limite ω_k d'absorption K vers le côté des longueurs d'onde croissantes, nous pourrons écrire comme approximation :

$$\eta(\omega) = 0 \quad (0 < \omega < \omega_k), \quad \eta(\omega) = -C/\omega^4 \quad (\omega_k < \omega < \infty), \quad (26)$$

parce que l'absorption continue est à peu près proportionnelle à la troisième puissance de la longueur d'onde. En appliquant (21) on trouve (1) :

$$\xi(\omega) = \frac{C}{\pi} \left(-\frac{1}{\omega^2 \omega_k^2} + \frac{1}{\omega^4} \log \frac{\omega_k^2}{|\omega^2 - \omega_k^2|} \right) \quad (27)$$

On voit immédiatement que (26) et (27) peuvent être représentées ensemble par une fonction analytique, holomorphe au dessous de l'axe réel, qui disparaît à l'infini :

$$\zeta(\omega) = \xi(\omega) + i\eta(\omega) = \frac{C}{\pi} \left(-\frac{1}{\omega^2 \omega_k^2} + \frac{1}{\omega^4} \log \frac{\omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2} \right) \quad (28)$$

Cette fonction possède deux singularités sur l'axe réel, à savoir pour $\omega = \pm \omega_k$. Ce fait est dû aux discontinuités de η , que nous avons admises pour ces valeurs. En réalité une telle discontinuité abrupte n'existe pas et $\zeta(\omega)$ restera fini sur l'axe réel et holomorphe dans le plan inférieur.

Les formules (21) et (22) ne s'appliquent pas immédiatement à l'oscillateur harmonique de la théorie électronique classique. En effet, la formule (9) donne une expression analytique pour ζ qui possède deux pôles dans le demi-plan supérieur et un pôle très éloigné dans le plan inférieur. Toutefois on peut faire disparaître ce pôle en ajoutant à (9) une fonction de ω dont la valeur est négligeable quand δ/ω^2 est petit.

Dans le cas de l'oscillateur, l'énergie de la lumière absorbée se retrouve entièrement dans les ondes dispersées secondairement. Selon les lois classiques l'énergie dispersée par unité

(1) Pour la vérification expérimentale de cette relation, voir J. A. PRINS, "Zs. für Phys.", 47, 479, 1928.

de temps en forme d'ondes sphériques de fréquence ω sera égale à

$$\frac{\omega^4}{3c^3} |B|^2 = \frac{\omega^4}{3c^3} |\xi|^2 |A|^2 = \frac{\omega^4}{3c^3} (\xi^2 + \eta^2) |A|^2$$

D'autre part, l'énergie, absorbée par unité de temps sera égale à $-\frac{\omega}{2} \eta |A|^2$ (cf. (12)). Conséquemment, la condition pour que l'énergie absorbée soit retrouvée dans les ondes dispersées de fréquences ω est donnée par:

$$\frac{\omega^4}{3c^3} (\xi^2 + \eta^2) = -\frac{\omega}{2} \eta$$

où bien :

$$\frac{-\eta}{\xi^2 + \eta^2} = \frac{2\omega^3}{3c^3} \quad (29)$$

Or $-i\eta/(\xi^2 + \eta^2)$ constitue la partie imaginaire de la fonction analytique $1/(\xi + i\eta)$ et nous trouvons:

$$\xi = \xi + i\eta = \frac{1}{F(\omega) + i2\omega^3/c^3} \quad (30)$$

où $F(\omega)$ est une fonction analytique paire, qui prend des valeurs réelles sur l'axe réel et qui doit être telle que ξ est holomorphe dans le demi-plan inférieur. La formule (9) a la même forme que (30); elle donne pour F :

$$F(\omega) = \frac{m}{e^2} (\omega_1^2 - \omega^2) \quad (31)$$

mais avec cette fonction ξ ne devient pas holomorphe partout dans le demi-plan inférieur. Il serait intéressant de savoir s'il existe des fonctions F pour lesquelles ξ satisfait à cette condition de holomorphie.

En général une partie seulement de l'énergie absorbée est retrouvée dans les ondes dispersées de fréquences ω . Même si l'énergie absorbée n'est pas transformée en chaleur, la théorie atomique exige en général, que les atomes illuminés dispersent non seulement des ondes de fréquence ω ,

cohérentes avec la lumière incidente, mais en outre des ondes de fréquences différentes de ω ⁽¹⁾.

§ 5. — Jusqu'ici nous avons traité la diffusion de la lumière par l'atome d'une manière semi-classique, semi-quantique. En effet la description de cette diffusion au moyen de la conception du bipole oscillant, excité par les ondes incidentes, était tout à fait classique et ce n'est que dans la dérivation de la formule (11), que les notions de la théorie atomique de Bohr et de la mécanique quantique ont dû être introduites. Dans cette dérivation les ondes incidentes étaient traitées d'une manière formaliste comme établissant une force perturbatrice oscillante, dont le potentiel pouvait être déduit immédiatement de la théorie électronique classique, c. à d. le champ électromagnétique dans lequel l'atome se trouve a été traité d'une manière classique. La dérivation dont nous parlons était tout à fait insuffisante, quand il s'agissait d'étudier le cas où la fréquence de la lumière incidente coïncide avec une fréquence d'absorption. La principale raison de cette difficulté était l'impossibilité d'introduire l'analogie de la friction due au rayonnement dans la mécanique quantique, laquelle friction était représentée dans la théorie classique par le terme imaginaire dans la formule (9). Aussi nous ne pouvons pas nous vanter d'avoir montré la validité de la formule (18) sur la base de la mécanique quantique ; nous n'avons donné que des arguments formalistes pour la plausibilité de cette formule. Heureusement les recherches récentes de Mr. Dirac ⁽²⁾ sur le traitement rigoureusement quantique du champ de rayonnement ont donné des résultats, qui semblent confirmer la validité de nos formules et qui donnent conséquemment un argument puissant en faveur de la validité de la description classique des phénomènes de dispersion à l'aide de coefficients de polarisation complexes.

⁽¹⁾ H. A. KRAMERS et W. HEISENBERG, « *Zs. für Phys.* », 31, 681, 1925.

⁽²⁾ P. A. M. DIRAC, « *Proc. Roy. Soc.* », 114, 710, 1927 ; « *Zs. für Phys.* », 44, 585, 1927.

Le résultat obtenu dans § 3 pour l'indice de réfraction d'un milieu isotrope s'applique au cas où la réfrangibilité est petite (formule (7)). Comme la formulation de ce résultat (p. 554) admet un sens physique aussi pour un milieu transparent plus dense, pour lequel cette condition n'est pas remplie, il serait intéressant de savoir si pour un tel milieu la partie réelle et imaginaire de $\varepsilon - 1$ ($\varepsilon =$ constante diélectrique) sont encore liées l'une à l'autre de la même manière que ξ et η . Les résultats expérimentaux de *B. J. van der Plaats* ⁽¹⁾ semblent parler en faveur de cette hypothèse.

Je suis redevable à Mr. Levi Civita et Mr. de Laer Kronig de plusieurs remarques importantes sur le sujet de cet article, et je leur adresse mes remerciements sincères.

(1) « Ann. der Phys. », 47, 429, 1915.